

Rec'd PCT/FR 08 FEB 2005

R E P U B L I Q U E F R A N Ç A I S E



REC'D 07 NOV 2003

WIPO PCT

FR 03/02487

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 JUL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BREVET D'INVENTION

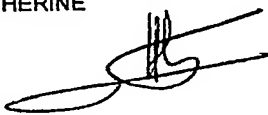
26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: 8 août 2002 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0210110 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: <p style="text-align: center;">0 8 AOUT 2002</p>	Alain CATHERINE CABINET HARLE ET PHELIP 7 rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: FR63199M	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		PROCÉDE D'OBTENTION D'UNE COUCHE MINCE, STABILISÉE, DE SILICE DOPEE AU FLUOR, COUCHE MINCE OBTENUE ET LEUR APPLICATION EN OPTIQUE OPHTALMIQUE.	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom Rue Code postal et ville Pays Nationalité Forme juridique		ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE 147 rue de Paris 94227 CHARENTON CEDEX France France Société anonyme	
5A MANDATAIRE			
Nom Prénom Qualité Cabinet ou Société Rue Code postal et ville N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique		CATHERINE Alain CPI: bm [92-1045 CABINET HARLE ET PHELIP 7 rue de Madrid 75008 PARIS 33 1 53 04 64 64 33 1 53 04 64 00 cabinet@harle.fr	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages Détails
Description		desc.pdf	16
Revendications		V	2 15
Dessins			4 4 fig., 3 ex.
Abrégé		V	1
Listage de séquences			
Rapport de recherche			
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Établissement immédiat			

8 RAPPORT DE RECHERCHE					
Etablissement immédiat					
9 REDEVANCES JOINTES		Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt		EURO	35.00	1.00	35.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	5.00	75.00
Total à acquitter		EURO			430.00
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE					
Signé par		Alain CATHERINE			
					

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

L'invention concerne d'une manière générale un procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor SiO_xF_y , stabilisée, une telle couche mince et leur application en optique ophtalmique, en particulier pour l'obtention de revêtement antireflets multicouches pour des lentilles ophtalmiques.

Les couches minces à base de silice SiO_2 sont largement utilisées en optique et plus particulièrement dans le domaine de l'optique ophtalmique. De telles couches minces à base de silice sont notamment utilisées dans les revêtements antireflets. Ces revêtements antireflets sont classiquement constitués d'un empilement multicouches de matériaux inorganiques. Ces empilements antireflets multicouches comportent généralement une ou plusieurs couche(s) ayant un bas indice de réfraction qui sont constituées par une couche mince à base de silice.

Les techniques de dépôt de telles couches minces à base de silice sont des plus diverses, mais le dépôt par évaporation sous vide est une des techniques les plus largement répandues. Ces couches minces à base de SiO_2 présentent des propriétés mécaniques tout à fait satisfaisantes et des indices de réfraction généralement de l'ordre de 1,48, pour une longueur d'onde voisine de 630 nm.

Cependant, afin de pouvoir améliorer les performances optiques de l'empilement antireflets et réaliser de nouveaux systèmes d'empilement antireflets, il serait souhaitable de pouvoir abaisser l'indice de réfraction de cette couche bas indice tout en conservant ses propriétés mécaniques satisfaisantes.

Pour résoudre ce problème technique, on a déjà proposé de réaliser des couches de silice SiO_2 poreuses, c'est-à-dire dans lesquelles on a emprisonné de l'air.

Malheureusement, outre des techniques de fabrication complexes, les couches ainsi obtenues présentent des propriétés mécaniques non satisfaisantes et dégradées par rapport à une couche mince de silice classique.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser des couches minces de silice dopée au fluor dans d'autres domaines techniques, en particulier dans le domaine de la microélectronique. Dans ce cas, c'est la diminution de la constante diélectrique statique qui est recherchée.

L'invention concerne d'une manière générale un procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor SiO_xF_y , stabilisée, une telle couche mince et leur application en optique ophtalmique, en particulier pour l'obtention de revêtement antireflets multicouches pour des lentilles ophtalmiques.

5 Les couches minces à base de silice SiO_2 sont largement utilisées en optique et plus particulièrement dans le domaine de l'optique ophtalmique. De telles couches minces à base de silice sont notamment utilisées dans les revêtements antireflets. Ces revêtements antireflets sont classiquement constitués d'un empilement multicouches de matériaux inorganiques. Ces empilements
10 antireflets multicouches comportent généralement une ou plusieurs couche(s) ayant un bas indice de réfraction qui sont constituées par une couche mince à base de silice.

Les techniques de dépôt de telles couches minces à base de silice sont des plus diverses, mais le dépôt par évaporation sous vide est une des
15 techniques les plus largement répandues. Ces couches minces à base de SiO_2 présentent des propriétés mécaniques tout à fait satisfaisantes et des indices de réfraction généralement de l'ordre de 1,48, pour une longueur d'onde voisine de 630 nm.

Cependant, afin de pouvoir améliorer les performances optiques de
20 l'empilement antireflets et réaliser de nouveaux systèmes d'empilement antireflets, il serait souhaitable de pouvoir abaisser l'indice de réfraction de cette couche bas indice tout en conservant ses propriétés mécaniques satisfaisantes.

Pour résoudre ce problème technique, on a déjà proposé de réaliser des couches de silice SiO_2 poreuses, c'est-à-dire dans lesquelles on a emprisonné de
25 l'air.

Malheureusement, outre des techniques de fabrication complexes, les couches ainsi obtenues présentent des propriétés mécaniques non satisfaisantes et dégradées par rapport à une couche mince de silice classique.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser des couches minces de silice dopée au fluor dans d'autres domaines techniques, en particulier dans le domaine de la
30 microélectronique. Dans ce cas, c'est la diminution de la constante diélectrique statique qui est recherchée.

Les couches obtenues le sont par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sur des pastilles de silicium.

Un des problèmes associés à l'utilisation de telles couches de silice dopée au fluor est la dégradation de leurs propriétés dans le temps.

La demande de brevet EP-0.975.017 décrit des semi-conducteurs comportant des couches mixtes $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{F}_y$ revêtues d'une couche d'oxynitride de silicium SiON , ayant pour but d'empêcher la diffusion du fluor hors de ces couches mixtes.

Cette demande de brevet mentionne en particulier que le dépôt d'une simple couche de SiO_2 sur des couches mixtes $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{F}_y$, ne permet pas d'empêcher la diffusion du fluor hors de ladite couche mixte, cette diffusion pouvant avoir lieu dans la couche de silice jusqu'à une profondeur de plusieurs centaines de nanomètres.

Bien évidemment, les propriétés de la couche de silice dopée au fluor s'en trouvent modifiées et des problèmes d'adhérence à l'interface des deux couches peuvent survenir.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor SiO_xF_y , stabilisée, en particulier qui présente un indice de réfraction bas, stable au cours du temps et ayant des propriétés mécaniques au moins comparables aux couches de l'art antérieur.

L'invention a encore pour objet une couche de silice dopée au fluor stabilisée, en particulier telle que définie ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet un revêtement antireflets multicouches ayant au moins une couche de bas indice de réfraction constituée par une couche de silice dopée au fluor, stabilisée.

L'invention a enfin pour objet une lentille ophtalmique pourvue d'un revêtement antireflets tel que défini ci-dessus.

Selon l'invention l'obtention d'une couche mince de SiO_xF_y stabilisée, consiste à revêtir la couche mince de SiO_xF_y d'une couche protectrice de silice et/ou d'un oxyde métallique par dépôt en phase vapeur, sous assistance ionique.

Par assistance ionique on entend le bombardement de la couche de silice SiO_2 et/ou d'oxyde métallique, lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs

Les couches obtenues le sont par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sur des pastilles de silicium.

Un des problèmes associés à l'utilisation de telles couches de silice dopée au fluor est la dégradation de leurs propriétés dans le temps.

5 La demande de brevet EP-0.975.017 décrit des semi-conducteurs comportant des couches mixtes $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{F}_y$ revêtues d'une couche d'oxynitride de silicium SiON , ayant pour but d'empêcher la diffusion du fluor hors de ces couches mixtes.

10 Cette demande de brevet mentionne en particulier que le dépôt d'une simple couche de SiO_2 sur des couches mixtes $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{F}_y$, ne permet pas d'empêcher la diffusion du fluor hors de ladite couche mixte, cette diffusion pouvant avoir lieu dans la couche de silice jusqu'à une profondeur de plusieurs centaines de nanomètres.

15 Bien évidemment, les propriétés de la couche de silice dopée au fluor s'en trouvent modifiées et des problèmes d'adhérence à l'interface des deux couches peuvent survenir.

20 La présente invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor SiO_xF_y , stabilisée, en particulier qui présente un indice de réfraction bas, stable au cours du temps et ayant des propriétés mécaniques au moins comparables aux couches de l'art antérieur.

L'invention a encore pour objet une couche de silice dopée au fluor stabilisée, en particulier telle que définie ci-dessus.

25 L'invention a aussi pour objet un revêtement antireflets multicouches ayant au moins une couche de bas indice de réfraction constituée par une couche de silice dopée au fluor, stabilisée.

L'invention a enfin pour objet une lentille ophtalmique pourvue d'un revêtement antireflets tel que défini ci-dessus.

30 Selon l'invention, l'obtention d'une couche mince de SiO_xF_y stabilisée, consiste à revêtir la couche mince de SiO_xF_y d'une couche protectrice de silice et/ou d'un oxyde métallique par dépôt en phase vapeur, sous assistance ionique.

Par assistance ionique on entend le bombardement de la couche de silice SiO_2 et/ou d'oxyde métallique, lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs

formé à partir d'un gaz rare, d'oxygène, ou encore d'un mélange de deux ou plus de ces gaz.

Des exemples d'oxydes métalliques utilisables dans le cadre de la présente invention comme matériau pour la couche protectrice sont :

Al_2O_3 (Alumine), BaTiO_3 , Bi_2O_3 , B_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 , Fe_2O_3 , HfO_2 , In_2O_3 , oxyde indium-étain, La_2O_3 , MgO , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 , Pr_2O_3 , Sb_2O_3 , Sc_2O_3 , SnO_2 , Ta_2O_5 , TiO , TiO_2 , TiO_3 , WO_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , ZnO , ZrO_2 .

La couche protectrice préférée dans le cadre de l'invention est une couche de silice et/ou d'alumine, préférentiellement de silice SiO_2 .

D'une manière générale, il est recommandé de déposer une faible épaisseur de couche protectrice ainsi qu'un matériau d'indice de réfraction relativement faible, assez proche de l'indice de la couche SiO_xF_y .

Si l'on utilise de très faibles épaisseurs pour la couche protectrice, il est possible d'utiliser une couche protectrice d'indice plus élevé.

Plus précisément, si la couche protectrice présente une épaisseur supérieure à 15 nm, l'indice du matériau constituant la couche protectrice est préférentiellement inférieure à 1,65.

Si la couche protectrice possède une épaisseur de 10 à 15 nm, il est possible d'utiliser comme matériau constituant la couche protectrice un matériau dont l'indice peut atteindre 2.

Cependant, et d'une manière générale, on préfère utiliser comme matériau constituant la couche protectrice, un matériau d'indice inférieur ou égal à 1,65, plus spécialement d'indice inférieur ou égal à 1,6 et mieux encore d'indice inférieur ou égal à 1,55.

Dans un mode de réalisation optimal de l'invention, l'indice du matériau constituant la couche protectrice est inférieur ou égal à 1,50.

Les indices mentionnés ci-dessus sont les indices de réfraction à 550 nm de longueur d'onde et à 25°C.

Il est tout à fait remarquable de constater qu'il est possible d'obtenir une excellente protection de la couche SiO_xF_y par des dépôts de silice et/ou d'oxyde métallique d'épaisseurs très faibles, généralement moins de 40 nm, et typiquement de l'ordre de 10 nm ou moins.

formé à partir d'un gaz rare, d'oxygène, ou encore d'un mélange de deux ou plus de ces gaz.

Des exemples d'oxydes métalliques utilisables dans le cadre de la présente invention comme matériau pour la couche protectrice sont :

5 Al_2O_3 (Alumine), BaTiO_3 , Bi_2O_3 , B_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 , Fe_2O_3 , HfO_2 , In_2O_3 , oxyde indium-étain, La_2O_3 , MgO , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 , Pr_2O_3 , Sb_2O_3 , Sc_2O_3 , SnO_2 , Ta_2O_5 , TiO , TiO_2 , TiO_3 , WO_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , ZnO , ZrO_2 .

La couche protectrice préférée dans le cadre de l'invention est une couche de silice et/ou d'alumine, préférentiellement de silice SiO_2 .

10 D'une manière générale, il est recommandé de déposer une faible épaisseur de couche protectrice ainsi qu'un matériau d'indice de réfraction relativement faible, assez proche de l'indice de la couche SiO_xF_y .

Avantageusement, la couche protectrice a une épaisseur de 2 à 40 nm, de préférence de 5 à 30 nm, et mieux de 5 à 20 nm.

15 Si l'on utilise de très faibles épaisseurs pour la couche protectrice, il est possible d'utiliser une couche protectrice d'indice plus élevé.

Plus précisément, si la couche protectrice présente une épaisseur supérieure à 15 nm; l'indice du matériau constituant la couche protectrice est préférentiellement inférieure à 1,65.

20 Si la couche protectrice possède une épaisseur de 10 à 15 nm, il est possible d'utiliser comme matériau constituant la couche protectrice un matériau dont l'indice peut atteindre 2.

25 Cependant, et d'une manière générale, on préfère utiliser comme matériau constituant la couche protectrice, un matériau d'indice inférieur ou égal à 1,65, plus spécialement d'indice inférieur ou égal à 1,6 et mieux encore d'indice inférieur ou égal à 1,55.

Dans un mode de réalisation optimal de l'invention, l'indice du matériau constituant la couche protectrice est inférieur ou égal à 1,50.

30 Les indices mentionnés ci-dessus sont les indices de réfraction à 550 nm de longueur d'onde et à 25°C.

Il est tout à fait remarquable de constater qu'il est possible d'obtenir une excellente protection de la couche SiO_xF_y par des dépôts de silice et/ou d'oxyde métallique d'épaisseurs très faibles, généralement moins de 40 nm, et typiquement de l'ordre de 10 nm ou moins.

Du fait de la très faible épaisseur de la couche protectrice, celle-ci ne nuit pas aux propriétés optiques de la couche SiO_xF_y et il est donc possible d'utiliser pleinement le faible indice de réfraction de la couche SiO_xF_y pour obtenir des empilements antireflets dont les performances sont améliorées par rapport à ceux de l'art antérieur.

Les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont de préférences l'argon, le xénon et l'oxygène, mieux l'argon et le xénon.

La couche d'oxyfluorure de silicium SiO_xF_y peut être obtenue par tout procédé connu.

Un procédé est décrit dans l'article « Characteristics of SiO_xF_y Thin Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition (Caractéristiques des films minces SiO_xF_y préparés par dépôt assisté par faisceau d'ions) », F.J. Lee and C.K. Hwangbo décrit en particulier le dépôt de minces films de SiO_xF_y d'épaisseur environ 600 nm sur des substrats de verre et de silicium. La pression du vide de base est de $1,2 \times 10^{-4}$ Pa et la température du substrat est d'environ 150°C . Le silicium est évaporé au moyen d'un faisceau d'électrons en présence d'oxygène dans la chambre et le dépôt d'oxyde de silicium est bombardé pendant sa formation par un faisceau d'ions polyfluorocarbonés formé au moyen d'un canon à ions à partir de gaz CF_4 .

On peut également utiliser un procédé de dépôt avec co-assistance ionique. Ce procédé consiste à évaporer du silicium et/ou de l'oxyde de silicium et à déposer le silicium et/ou l'oxyde de silicium évaporé sur une surface d'un substrat pour former une couche d'oxyde de silicium, à bombarder, lors de sa formation, la couche d'oxyde de silicium par un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de tels composés et à également bombarder la couche d'oxyde de silicium, lors de sa formation, avec un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

Pour former la couche d'oxyde de silicium, on peut utiliser un oxyde de silicium de formule SiO_x avec $x < 2$, SiO_2 ou un mélange $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. De préférence,

Du fait de la très faible épaisseur de la couche protectrice, celle-ci ne nuit pas aux propriétés optiques de la couche SiO_xF_y et il est donc possible d'utiliser pleinement le faible indice de réfraction de la couche SiO_xF_y pour obtenir des empilements antireflets dont les performances sont améliorées par rapport à ceux de l'art antérieur.

Les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont de préférences l'argon, le xénon et l'oxygène, mieux l'argon et le xénon.

La couche d'oxyfluorure de silicium SiO_xF_y peut être obtenue par tout procédé connu.

Un procédé est décrit dans l'article « Characteristics of SiO_xF_y Thin Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition (Caractéristiques des films minces SiO_xF_y préparés par dépôt assisté par faisceau d'ions) », F.J. Lee and C.K. Hwangbo décrit en particulier le dépôt de minces films de SiO_xF_y d'épaisseur environ 600 nm sur des substrats de verre et de silicium. La pression du vide de base est de $1,2 \times 10^{-4}$ Pa et la température du substrat est d'environ 150°C . Le silicium est évaporé au moyen d'un faisceau d'électrons en présence d'oxygène dans la chambre et le dépôt d'oxyde de silicium est bombardé pendant sa formation par un faisceau d'ions polyfluorocarbonés formé au moyen d'un canon à ions à partir de gaz CF_4 .

On peut également utiliser un procédé de dépôt avec co-assistance ionique. Ce procédé consiste à évaporer du silicium et/ou de l'oxyde de silicium et à déposer le silicium et/ou l'oxyde de silicium évaporé sur une surface d'un substrat pour former une couche d'oxyde de silicium, à bombarder, lors de sa formation, la couche d'oxyde de silicium par un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de tels composés et à également bombarder la couche d'oxyde de silicium, lors de sa formation, avec un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

Pour former la couche d'oxyde de silicium, on peut utiliser un oxyde de silicium de formule SiO_x avec $x < 2$, SiO_2 ou un mélange $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. De préférence,

on utilise SiO_2 . Lorsqu'on utilise SiO_x avec $x < 2$ ou un mélange $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ il est nécessaire que le milieu ambiant renferme de l'oxygène O_2 .

le composé polyfluorocarboné peut être un composé perfluorocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence linéaire ou cyclique.

Parmi les composés perfluorocarbonés linéaires, on peut citer CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 et C_4F_{10} ; parmi les composés perfluorocarbonés cycliques, on peut citer C_3F_6 et C_4F_8 : le composé perfluorocarboné linéaire préféré est CF_4 et le composé cyclique C_4F_8 .

On peut également utiliser un mélange des composés perfluorocarbonés.

Le composé polyfluorocarboné peut être également un hydrogénofluorocarbure, choisi de préférence parmi CHF_3 , CH_2F_2 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$. L'hydrogénofluorocarbure peut être lui aussi linéaire, ramifié ou cyclique.

Bien entendu, on peut utiliser un mélange de composés perfluorocarbonés et d'hydrogénofluorocarbures.

Le gaz rare est préférentiellement choisi parmi le xénon, le krypton et leurs mélanges. Le gaz rare préféré est le xénon. Le cas échéant, on peut utiliser de l'oxygène pour effectuer la co-assistance.

Lors du dépôt de la couche de silice dopée au fluor, le substrat est généralement à une température inférieure à 150°C , de préférence inférieure ou égale à 120°C et mieux encore de 30°C à 100°C .

Préférentiellement, la température du substrat varie de 50 à 90°C .

Le dépôt de la couche SiO_xF_y est mis en oeuvre dans une chambre vide à une pression de 10^{-2} à 10^{-3} Pa. Eventuellement, du gaz oxygène peut être introduit dans la chambre à vide lors du dépôt de la couche.

Les couches d'oxyde de silicium dopé au fluor ont en général une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 160 nm, et mieux encore de 30 à 100 nm.

Les couches d'oxyde de silicium dopé au fluor obtenues ont un indice de réfraction n généralement allant de $1,38$ à $1,44$ (pour un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm à 25°C).

on utilise SiO_2 . Lorsqu'on utilise SiO_x avec $x < 2$ ou un mélange $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ il est nécessaire que le milieu ambiant renferme de l'oxygène O_2 .

le composé polyfluorocarboné peut être un composé perfluorocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence linéaire ou cyclique.

- 5 Parmi les composés perfluorocarbonés linéaires, on peut citer CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 et C_4F_{10} ; parmi les composés perfluorocarbonés cycliques, on peut citer C_3F_8 et C_4F_8 : le composé perfluorocarboné linéaire préféré est CF_4 et le composé cyclique C_4F_8 .

On peut également utiliser un mélange des composés perfluorocarbonés.

- 10 Le composé polyfluorocarboné peut être également un hydrogénofluorocarbure, choisi de préférence parmi CHF_3 , CH_2F_2 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$. L'hydrogénofluorocarbure peut être lui aussi linéaire, ramifié ou cyclique.

Bien entendu, on peut utiliser un mélange de composés perfluorocarbonés et d'hydrogénofluorocarbures.

- 15 Le gaz rare est préférentiellement choisi parmi le xénon, le krypton et leurs mélanges. Le gaz rare préféré est le xénon. Le cas échéant, on peut utiliser de l'oxygène pour effectuer la co-assistance.

- 20 Lors du dépôt de la couche de silice dopée au fluor, le substrat est généralement à une température inférieure à 150°C , de préférence inférieure ou égale à 120°C et mieux encore de 30°C à 100°C .

Préférentiellement, la température du substrat varie de 50 à 90°C .

Le dépôt de la couche SiO_xF_y est mis en oeuvre dans une chambre vide à une pression de 10^{-2} à 10^{-3} Pa. Eventuellement, du gaz oxygène peut être introduit dans la chambre à vide lors du dépôt de la couche.

- 25 Les couches d'oxyde de silicium dopé au fluor ont en général une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 160 nm, et mieux encore de 30 à 100 nm.

- 30 Les couches d'oxyde de silicium dopé au fluor obtenues ont un indice de réfraction n généralement allant de $1,38$ à $1,44$ (pour un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm à 25°C).

De préférence, le dépôt de la couche SiO_xF_y se fait sans co-assistance ionique.

Les couches déposées sous assistance ionique avec des gaz rares ou l'oxygène présentent généralement en leur sein des contraintes importantes qui peuvent être préjudiciables à leurs propriétés mécaniques, et lorsque celles-ci font parties d'un empilement, aux propriétés globales de celui-ci.

Toutefois, dans le cas présent, les épaisseurs très faibles de la couche protectrice minimisent cet effet et il a été constaté que les empilements antireflets comprenant la couche SiO_xF_y stabilisée par la couche protectrice présentent des propriétés mécaniques tout à fait acceptables et comparables aux antireflets classiques.

L'invention concerne donc également des revêtements antireflets multicouches comprenant au moins une couche mince SiO_xF_y stabilisée selon l'invention.

Les antireflets classiques sont constitués d'un empilement monocouche de bas indice de réfraction (BI) ou multicouches ; par exemple bicouche haut indice (HI) / bas indice (BI), tricouche (BI/HI/BI), tétracouche (HI/BI/HI/BI) dont les indices et les épaisseurs sont choisies de façon appropriée, pour obtenir l'effet antireflets, comme cela est bien connu de l'homme de l'art.

Usuellement les couches bas indice sont à base de silice SiO_2 .

Le matériau à haut indice de réfraction (HI) utilisé est un matériau dont l'indice de réfraction est supérieur ou égal à 1,55, préférentiellement supérieur ou égal à 1,60 et mieux encore supérieur ou égal à 1,65.

Le matériau à bas indice de réfraction (BI) utilisé a préférentiellement un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,52, de préférence inférieur ou égal à 1,50.

D'une manière générale, les indices de réfraction auxquels il est fait également référence sont les indices à 550 nm de longueur d'onde et à 25°C, sauf mention contraire.

Selon l'invention, on utilise comme couche bas indice la bicouche $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$ et/ou oxyde métallique stabilisée.

De préférence, le dépôt de la couche SiO_xF_y se fait sans co-assistance ionique.

Les couches déposées sous assistance ionique avec des gaz rares ou l'oxygène présentent généralement en leur sein des contraintes importantes qui
5 peuvent être préjudiciables à leurs propriétés mécaniques, et lorsque celles-ci font parties d'un empilement, aux propriétés globales de celui-ci.

Toutefois, dans le cas présent, les épaisseurs très faibles de la couche protectrice minimisent cet effet et il a été constaté que les empilements antireflets
comprenant la couche SiO_xF_y stabilisée par la couche protectrice présentent des
10 propriétés mécaniques tout à fait acceptables et comparables aux antireflets classiques.

L'invention concerne donc également des revêtements antireflets multicouches comprenant au moins une couche mince SiO_xF_y stabilisée selon l'invention.

15 Les antireflets classiques sont constitués d'un empilement monocouche de bas indice de réfraction (BI) ou multicouches ; par exemple bicouche haut indice (HI) / bas indice (BI), tricouche (BI/HI/BI), tétracouche (HI/BI/HI/BI) dont les indices et les épaisseurs sont choisies de façon appropriée, pour obtenir l'effet antireflets, comme cela est bien connu de l'homme de l'art.

20 Usuellement les couches bas indice sont à base de silice SiO_2 .

Le matériau à haut indice de réfraction (HI) utilisé est un matériau dont l'indice de réfraction est supérieur ou égal à 1,55, préférentiellement supérieur ou égal à 1,60 et mieux encore supérieur ou égal à 1,65.

Le matériau à bas indice de réfraction (BI) utilisé a préférentiellement un
25 indice de réfraction inférieur ou égal à 1,52, de préférence inférieur ou égal à 1,50.

D'une manière générale, les indices de réfraction auxquels il est fait également référence sont les indices à 550 nm de longueur d'onde et à 25°C, sauf mention contraire.

30 Selon l'invention, on utilise comme couche bas indice la bicouche $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$ et/ou oxyde métallique stabilisée.

Dans le cas de revêtement multicouches comportant deux couches bas indice ou plus, au moins une des couches bas indice est constituée par la bicouche $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$ et/ou oxyde métallique selon l'invention. De préférence la bicouche $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$ et/ou oxyde métallique selon l'invention est utilisée pour les couches bas indice en position supérieure dans l'empilement, c'est-à-dire les plus proches de l'air, car c'est dans ce cas que les améliorations antireflets sont les plus notables.

Les revêtements antireflets selon l'invention permettent d'obtenir des coefficients de réflexion R_m (moyenne de la réflexion entre 400 et 700 nm) plus faibles que les revêtements de l'art antérieur, à empilement comparable.

Les revêtements antireflets selon l'invention présentent généralement un R_m inférieur à 0,6%, de préférence inférieur à 0,5%, et mieux inférieur ou égal à 0,4% (par face de substrat revêtu dudit revêtement anti-reflets).

Il est possible d'obtenir des revêtements anti-reflets dont le R_m est inférieur à 0,3%.

Les définitions des coefficients de réflexion (p) à une longueur d'onde donnée et R_m (moyenne de la réflexion entre 400 et 700 nm) sont connus de l'homme de l'art et sont mentionnés dans le document de norme ISO/WD 8980-4 (spécification et méthode de tests des revêtements anti-reflets).

La bicouche $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$ et/ou oxyde métallique selon l'invention, ainsi que les revêtements antireflets comportant une telle bicouche, peuvent être déposés sur tout substrat approprié tels des substrats en silicium, verre minéral, verre organique, par exemple des lentilles en verre organique, ces substrats pouvant éventuellement être revêtus par des films antiabrasion, antichoc ou autres classiquement utilisés.

Bien évidemment, les revêtements antireflets selon l'invention peuvent comporter des revêtements permettant de modifier leurs propriétés de surface, tels que des revêtements antisalissures, hydrophobes. Il s'agit généralement de matériaux de type fluorosilane, de quelques nanomètres d'épaisseur.

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent respectivement :

Dans le cas de revêtement multicouches comportant deux couches bas indice ou plus, au moins une des couches bas indice est constituée par la bicouche $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$ et/ou oxyde métallique selon l'invention. De préférence la bicouche $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$ et/ou oxyde métallique selon l'invention est utilisée pour les
5 couches bas indice en position supérieure dans l'empilement, c'est-à-dire les plus proches de l'air, car c'est dans ce cas que les améliorations antireflets sont les plus notables.

Les revêtements antireflets selon l'invention permettent d'obtenir des coefficients de réflexion R_m (moyenne de la réflexion entre 400 et 700 nm) plus
10 faibles que les revêtements de l'art antérieur, à empilement comparable.

Les revêtements antireflets selon l'invention présentent généralement un R_m inférieur à 0,6%, de préférence inférieur à 0,5%, et mieux inférieur ou égal à 0,4% (par face de substrat revêtu dudit revêtement anti-reflets).

Il est possible d'obtenir des revêtements anti-reflets dont le R_m est inférieur
15 à 0,3%.

Les définitions des coefficients de réflexion (p) à une longueur d'onde donnée et R_m (moyenne de la réflexion entre 400 et 700 nm) sont connus de l'homme de l'art et sont mentionnés dans le document de norme ISO/WD 8980-4 (spécification et méthode de tests des revêtements anti-reflets).

20 La bicouche $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{SiO}_2$ et/ou oxyde métallique selon l'invention, ainsi que les revêtements antireflets comportant une telle bicouche, peuvent être déposés sur tout substrat approprié tels des substrats en silicium, verre minéral, verre organique, par exemple des lentilles en verre organique, ces substrats pouvant éventuellement être revêtus par des films antiabrasion, antichoc ou autres
25 classiquement utilisés.

Bien évidemment, les revêtements antireflets selon l'invention peuvent comporter des revêtements permettant de modifier leurs propriétés de surface, tels que des revêtements antisalissures, hydrophobes. Il s'agit généralement de matériaux de type fluorosilane, de quelques nanomètres d'épaisseur.

30 La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent respectivement :

Figure 1, une vue schématique d'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention ;

Figure 2, une vue schématique de dessus du dispositif de la Figure 1.

Figure 3, un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde après dépôt de revêtements antireflets selon l'invention et du commerce ; et

Figure 4, un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un revêtement antireflets selon l'invention et son évolution au cours du temps.

Le dispositif de dépôt assisté par faisceau d'ions de films minces des figures 1 et 2 est un dispositif classique. Ce dispositif comprend une chambre à vide 1 dont une première extrémité 2 est réunie à une ou plusieurs pompes à vide et l'autre extrémité opposée comporte une porte 3. Un piège froid 4 peut être disposé dans la chambre à proximité de l'extrémité 2 reliée aux pompes à vide. A l'intérieur de la chambre 1, se trouve un canon à électrons 5 comportant un creuset 6 destiné à contenir la silice à vaporiser. Les substrats à revêtir A sont disposés sur un support à proximité d'une microbalance à quartz 9. Une alimentation en gaz oxygène de la chambre 10 peut éventuellement être prévue. La pression dans la chambre peut être mesurée au moyen d'une jauge de pression à cathode chaude 8. La conduite d'alimentation 11 du canon à ions 7 est reliée à trois dispositifs de commande d'alimentation en gaz permettant d'alimenter simultanément ou indépendamment le canon à ions avec les gaz de nature et débits voulus.

Dans le cas présent, la chambre à vide est une chambre Leybold Heraeus capable d'atteindre un vide de base de $5 \cdot 10^{-5}$ Pa, le canon à ions est un canon MARK II Commonwealth, et le canon à électrons est un canon Leybold ESV.

Pour les dispositifs de commande de l'alimentation en gaz du canon à ions, on utilise un dispositif de commande de débit massique BROOKS pour le gaz argon, lui-même commandé par le dispositif de commande MARK II. Pour l'alimentation en xénon et en composé polyfluorocarboné, on utilise des dispositifs de commande des débits massiques tels que le dispositif de commande multigaz MKS 647 B dans lequel la nature et le débit des gaz peuvent être programmés.

Figure 1, une vue schématique d'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention ;

Figure 2, une vue schématique de dessus du dispositif de la Figure 1.

Figure 3, un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde après dépôt de revêtements antireflets selon l'invention et du commerce ;
et

Figure 4, un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un revêtement antireflets selon l'invention et son évolution au cours du temps.

10 Le dispositif de dépôt assisté par faisceau d'ions de films minces des figures 1 et 2 est un dispositif classique. Ce dispositif comprend une chambre à vide 1 dont une première extrémité 2 est réunie à une ou plusieurs pompes à vide et l'autre extrémité opposée comporte une porte 3. Un piège froid 4 peut être disposé dans la chambre à proximité de l'extrémité 2 reliée aux pompes à vide. A
15 l'intérieur de la chambre 1, se trouve un canon à électrons 5 comportant un creuset 6 destiné à contenir la silice à vaporiser. Les substrats à revêtir A sont disposés sur un support à proximité d'une microbalance à quartz 9. Une alimentation en gaz oxygène de la chambre 10 peut éventuellement être prévue. La pression dans la chambre peut être mesurée au moyen d'une jauge de
20 pression à cathode chaude 8. La conduite d'alimentation 11 du canon à ions 7 est reliée à trois dispositifs de commande d'alimentation en gaz permettant d'alimenter simultanément ou indépendamment le canon à ions avec les gaz de nature et débits voulus.

Dans le cas présent, la chambre à vide est une chambre Leybold Heraeus
25 capable d'atteindre un vide de base de 5.10^{-5} Pa, le canon à ions est un canon MARK II Commonwealth, et le canon à électrons est un canon Leybold ESV.

Pour les dispositifs de commande de l'alimentation en gaz du canon à ions, on utilise un dispositif de commande de débit massique BROOKS pour le gaz argon, lui-même commandé par le dispositif de commande MARK II. Pour
30 l'alimentation en xénon et en composé polyfluorocarboné, on utilise des dispositifs de commande des débits massiques tels que le dispositif de commande multigaz MKS 647 B dans lequel la nature et le débit des gaz peuvent être programmés.

Le même dispositif peut être également utilisé pour un dépôt de SiO_xF_y sans co-assistance ionique.

Le dépôt sur les substrats de la couche de silice dopée au fluor, stabilisée, selon l'invention peut être mis en oeuvre de la façon suivante :

La chambre 1 est mise sous un vide de 2.10^{-3} Pa (mesuré avec la jauge à cathode chaude 8). Le canon à ions 7 est amorcé avec du gaz Ar, puis on introduit du gaz CF_4 (et éventuellement un gaz rare tel que Xe) au débit choisi, et le flux de Ar est interrompu (ou réglé au débit choisi). Les grains de silice (SiO_2) disposés dans le creuset 6 sont préchauffés par le canon à faisceau d'électrons 5. Lorsque du gaz oxygène est utilisé dans la chambre 1, il est introduit avec un débit réglé. A la fois, le canon à faisceau d'électrons 5 et le canon à ions 7 sont équipés d'un obturateur, et les deux obturateurs du canon à faisceau d'électrons et du canon à ions sont ouverts simultanément. L'épaisseur du dépôt est réglée par la microbalance à quartz 9 à proximité des substrats échantillons. lorsque l'épaisseur voulue de la couche de SiO_xF_y est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, l'émission du canon à faisceau d'électrons 5 est réduite, on introduit du gaz Ar ou Xe (ou O_2) au débit choisi dans le canon à ions 7, puis on arrête le flux de CF_4 . Quand la tension d'anode et le courant d'anode du canon à ions 7 se sont stabilisés, les deux obturateurs sont ouverts, et on dépose ainsi une couche de SiO_2 , avec assistance ionique (SiO_2 IAD). Quand l'épaisseur voulue de la couche SiO_2 IAD est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons 5 et à ions 7 sont coupés, l'alimentation des différents gaz arrêtée, et le vide de la chambre 1 rompu.

Si on utilise un mélange Ar/ CF_4 ou Xe/ CF_4 ou O_2 / CF_4 pour le dépôt de la couche SiO_xF_y : lorsque l'épaisseur voulue de la couche de SiO_xF_y est obtenue, on arrête le flux de CF_4 , et on règle le débit choisi de Ar ou Xe ou O_2 . De cette manière, on dépose une couche de SiO_2 IAD. Quand l'épaisseur voulue de la couche SiO_2 IAD est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons et à ions sont coupés, l'alimentation des différents gaz arrêtée, et le vide de la chambre rompu.

Le même dispositif peut être également utilisé pour un dépôt de SiO_xF_y sans co-assistance ionique.

Le dépôt sur les substrats de la couche de silice dopée au fluor, stabilisée, selon l'invention peut être mis en oeuvre de la façon suivante :

- 5 La chambre 1 est mise sous un vide de $2 \cdot 10^{-3}$ Pa (mesuré avec la jauge à cathode chaude 8). Le canon à ions 7 est amorcé avec du gaz Ar, puis on introduit du gaz CF_4 (et éventuellement un gaz rare tel que Xe) au débit choisi, et le flux de Ar est interrompu (ou réglé au débit choisi). Les grains de silice (SiO_2) disposés dans le creuset 6 sont préchauffés par le canon à faisceau d'électrons 5.
- 10 Lorsque du gaz oxygène est utilisé dans la chambre 1, il est introduit avec un débit réglé. A la fois, le canon à faisceau d'électrons 5 et le canon à ions 7 sont équipés d'un obturateur, et les deux obturateurs du canon à faisceau d'électrons et du canon à ions sont ouverts simultanément. L'épaisseur du dépôt est réglée par la microbalance à quartz 9 à proximité des substrats échantillons. Lorsque
- 15 l'épaisseur voulue de la couche de SiO_xF_y est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, l'émission du canon à faisceau d'électrons 5 est réduite, on introduit du gaz Ar ou Xe (ou O_2) au débit choisi dans le canon à ions 7, puis on arrête le flux de CF_4 . Quand la tension d'anode et le courant d'anode du canon à ions 7 se sont stabilisés, les deux obturateurs sont ouverts, et on dépose ainsi une couche de
- 20 SiO_2 , avec assistance ionique (SiO_2 IAD). Quand l'épaisseur voulue de la couche SiO_2 IAD est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons 5 et à ions 7 sont coupés, l'alimentation des différents gaz arrêtée, et le vide de la chambre 1 rompu.

- 25 Si on utilise un mélange Ar/ CF_4 ou Xe/ CF_4 ou O_2 / CF_4 pour le dépôt de la couche SiO_xF_y : lorsque l'épaisseur voulue de la couche de SiO_xF_y est obtenue, on arrête le flux de CF_4 , et on règle le débit choisi de Ar ou Xe ou O_2 . De cette manière, on dépose une couche de SiO_2 IAD. Quand l'épaisseur voulue de la couche SiO_2 IAD est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons et à ions sont coupés, l'alimentation des différents gaz
- 30 arrêtée, et le vide de la chambre rompu.

Bien évidemment, pour le dépôt de la couche SiO_xF_y on peut ne pas utiliser de co-assistance ionique. Dans ce cas on n'introduira pas de gaz rare dans le canon à ions 7.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

En procédant comme décrit précédemment, on a revêtu des échantillons plans de silicium avec des couches de silice dopée au fluor.

La vitesse de dépôt était constante et de 0,8 nm/s.

Exemple comparatif A

Dans cet exemple comparatif, aucune couche protectrice n'est déposée. Les conditions de dépôt et l'épaisseur de la couche de SiO_xF_y sont indiquées dans le tableau ci-après.

Condition de dépôt couche SiO_xF_y

Référence	Epaisseur SiO_xF_y [nm]	Débit CF_4 [cm ³ /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
Comparatif A	230	3	0,7	100

Exemple 1 à 6

CF_4 :

(CF_4 , Ar, Xe dans Mark II, O_2 dans l'enceinte)

Conditions de dépôt de la couche SiO_xF_y

Conditions de dépôt de la couche protectrice

N°	Epaisseur SiO_xF_y [nm]	Débit CF_4 [cm ³ /min]	Débit gaz [cm ³ /min]	Débit O_2 [cm ³ /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]		Epaisseur couche barrière [nm]	Débit gaz [cm ³ /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
1	185	2,5		4	0,4	100		95	1,8*	0,6	100
2	185	2,5			0,4	100		45	1,5*	0,6	100
3	195	2,5	1,7*	4	1,9	100		10	1,7*	0,6	100
4	190	3			0,7	120		45	1,8*	0,6	100
5	190	2	7*		2,8	100		45	6*	1	100

*Xe, *Ar

C_2F_6 :

(C_2F_6 et Xe dans Mark II)

Bien évidemment, pour le dépôt de la couche SiO_xF_y on peut ne pas utiliser de co-assistance ionique. Dans ce cas on n'introduira pas de gaz rare dans le canon à ions 7.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

- 5 En procédant comme décrit précédemment, on a revêtu des échantillons plans de silicium avec des couches de silice dopée au fluor.

La vitesse de dépôt était constante et de 0,8 nm/s.

Exemple comparatif A

Dans cet exemple comparatif, aucune couche protectrice n'est déposée.

- 10 Les conditions de dépôt et l'épaisseur de la couche de SiO_xF_y sont indiquées dans le tableau ci-après.

Condition de dépôt couche SiO_xF_y

Référence	Epaisseur SiO_xF_y [nm]	Débit CF_4 [cm ³ /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
Comparatif A	230	3	0,7	100

Exemple 1 à 6

- 15 CF_4 :

(CF_4 , Ar, Xe dans Mark II, O_2 dans l'enceinte)

Conditions de dépôt de la couche SiO_xF_y

Conditions de dépôt de la couche protectrice

N°	Epaisseur SiO_xF_y [nm]	Débit CF_4 [cm ³ /min]	Débit gaz [cm ³ /min]	Débit O_2 [cm ³ /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]	Epaisseur couche barrière [nm]	Débit gaz [cm ³ /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
1	185	2,5		4	0,4	100	95	1,8*	0,6	100
2	185	2,5			0,4	100	45	1,5*	0,6	100
3	195	2,5	1,7*	4	1,9	100	10	1,7*	0,6	100
4	190	3			0,7	120	45	1,8*	0,6	100
5	190	2	7*		2,8	100	45	6*	1	100

*Xe, *Ar

C_2F_6 :

(C_2F_6 et Xe dans Mark II)

N°	Epaisseur SiO _x F _y [nm]	Débit C ₂ F ₆ [cm ³ /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]	Epaisseur couche barrière [nm]	Débit Xe [cm ³ /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
6	210	3	0,7	100	45	0,6	0,6	100

On a déterminé l'indice de réfraction à 25°C des couches SiO_xF_y obtenues pour $\lambda = 632$ nm, à partir des spectres ellipsométriques ;

On a déterminé également la présence ou l'absence d'eau dans la couche SiO_xF_y, par la présence ou non d'un pic entre 3400 et 3600 cm⁻¹ dans les spectres infrarouges de cette couche.

Les résultats sont mentionnés dans le tableau ci-après :

	Comparatif A		1		2		3		4		5		6	
Temps après dépôt	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présen ce d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présen ce d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présen ce d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présen ce d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présen ce d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présen ce d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présen ce d'eau
10 min	1,396	non												
1 heure	1,400			non		non		non		non		non	1,434	non
2 heures	1,403		1,411	non	1,417	non	1,421	non	1,385	non	1,404	non		
3 jours	1,440	oui	1,412	non	1,415	non	1,422	non	1,384	non	1,400	non		
1 mois	1,458	oui			1,418	non	1,421	non	1,383	non	1,394	non		
3 1/2 mois													1,432	non
6 mois			1,404		1,416	non	1,424	non			1,400	non		
8 mois									1,388	non				

Pour la couche de SiO_xF_y non protégée, l'indice augmente de 1,40 à 1,46 (indice de SiO₂) sur 1 mois, alors que pour les couches protégées selon l'invention l'indice ne change pas pendant au moins plusieurs mois.

Exemple 7

L'exemple 7 est un exemple de revêtement antireflets qu'il est possible de réaliser avec les couches de SiO_xF_y/SiO₂ de l'invention.

Le substrat sur lequel a été réalisé ce revêtement antireflets est un substrat Orma® (matériau à base de diallyle carbonate de diéthylène glycol) revêtu d'un vernis antiabrasion du type hydrolysât d'époxyasilane. Le vernis antiabrasion utilisé a été obtenu en faisant tomber goutte à goutte 80,5 partie de HCl 0,1N dans une solution contenant 224 partie de γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane et

N°	Epaisseur SiO _x F _y [nm]	Débit C ₂ F ₆ [cm ³ /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]	Epaisseur couche barrière [nm]	Débit Xe [cm ³ /minute]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
6	210	3	0,7	100	45	0,6	0,6	100

On a déterminé l'indice de réfraction à 25°C des couches SiO_xF_y obtenues pour $\lambda = 632$ nm, à partir des spectres ellipsométriques ;

- On a déterminé également la présence ou l'absence d'eau dans la couche SiO_xF_y, par la présence ou non d'un pic entre 3400 et 3600 cm⁻¹ dans les spectres infrarouges de cette couche.

Les résultats sont mentionnés dans le tableau ci-après :

	Comparatif A		1		2		3		4		5		6	
Temps après dépôt	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présence d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présence d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présence d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présence d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présence d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présence d'eau	n (SiO _x F _y) @ 632 nm	Présence d'eau
10 min	1,396	non												
1 heure	1,400			non		non		non		non		non	1,434	non
2 heures	1,403		1,411	non	1,417	non	1,421	non	1,385	non	1,404	non		
3 jours	1,440	oui	1,412	non	1,415	non	1,422	non	1,384	non	1,400	non		
1 mois	1,458	oui			1,418	non	1,421	non	1,383	non	1,394	non		
3 1/2 mois													1,432	non
6 mois			1,404		1,416	non	1,424	non			1,400	non		
8 mois									1,388	non				

- Pour la couche de SiO_xF_y non protégée, l'indice augmente de 1,40 à 1,46 (indice de SiO₂) sur 1 mois, alors que pour les couches protégées selon l'invention l'indice ne change pas pendant au moins plusieurs mois.

Exemple 7

L'exemple 7 est un exemple de revêtement antireflets qu'il est possible de réaliser avec les couches de SiO_xF_y/SiO₂ de l'invention.

- Le substrat sur lequel a été réalisé ce revêtement antireflets est un substrat Orma® (matériau à base de diallyle carbonate de diéthylène glycol) revêtu d'un vernis antiabrasion du type hydrolysat d'époxyasilane. Le vernis antiabrasion utilisé a été obtenu en faisant tomber goutte à goutte 80,5 partie de HCl 0,1N dans une solution contenant 224 partie de γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane et

120 parties de diméthyl-diéthoxysilane. La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 718 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétonate d'aluminium et 44 parties d'éthylcellosolve.

On ajoute une petite quantité d'agent tensioactif.

Le substrat revêtu du vernis est soumis à une pré cuisson de 15 minutes à 60°C puis est passé à l'étuve à 100°C pendant 3 heures.

Le revêtement de l'exemple 7 est constitué d'un empilement de couches, en partant de la couche supérieure jusqu'à la couche inférieure en contact avec le substrat, qui comprend :

- une couche SiO_2 IAD d'épaisseur 10 nm ;
- une couche SiO_xF_y d'épaisseur 92 nm ($n=1,42$) ;
- une couche ZrO_2 d'épaisseur 42 nm ;
- une couche SiO_2 d'épaisseur 41 nm, et
- une couche ZrO_2 d'épaisseur 25 nm.

Ce revêtement a un R_m de 0,5 et un R_v (tel que défini dans ISO WD 8930-4 cité précédemment) de 0,4.

Les couches de SiO_xF_y et de SiO_2 IAD (couche barrière) ont été réalisées comme décrit précédemment avec les conditions opératoires suivantes.

Condition de dépôt de la couche SiO_xF_y

Condition de dépôt de la couche protectrice

Exemple	Epaisseur SiO_xF_y [nm]	Débit CF_4 [cm ³ /min]	Débit Ar [cm ³ /min]	Débit O_2 [cm ³ /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]	Epaisseur couche barrière [nm]	Débit Ar [cm ³ /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
7	92	2,0	6		2,2	100	10	6	1	100

Les autres couches de l'empilement sont déposées en phase vapeur, dans des conditions classiques pour l'homme de l'art.

Sur l'empilement antireflets de l'exemple 7 on a pratiqué un test « nx10 coups ». le nombre de cycles que peut supporter l'empilement est de 12, au minimum.

La figure 4 est un graphe du coefficient de réflexion de la surface du substrat en fonction de la longueur d'onde, après dépôt du revêtement de

120 parties de diméthyl-diéthoxysilane. La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 718 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétonate d'aluminium et 44 parties d'éthylcellosolve.

5 On ajoute une petite quantité d'agent tensioactif.

Le substrat revêtu du vernis est soumis à une pré cuisson de 15 minutes à 60°C puis est passé à l'étuve à 100°C pendant 3 heures.

Le revêtement de l'exemple 7 est constitué d'un empilement de couches, en partant de la couche supérieure jusqu'à la couche inférieure en contact avec le substrat, qui comprend :

- une couche SiO_2 IAD d'épaisseur 10 nm ;
- une couche SiO_xF_y d'épaisseur 92 nm ($n=1,42$) ;
- une couche ZrO_2 d'épaisseur 42 nm ;
- une couche SiO_2 d'épaisseur 41 nm, et
- 15 - une couche ZrO_2 d'épaisseur 25 nm.

Ce revêtement a un R_m de 0,5 et un R_v (tel que défini dans ISO WD 8930-4 cité précédemment) de 0,4.

Les couches de SiO_xF_y et de SiO_2 IAD (couche barrière) ont été réalisées comme décrit précédemment avec les conditions opératoires suivantes.

20

Condition de dépôt de la couche SiO_xF_y

Condition de dépôt de la couche protectrice

Exemple	Epaisseur SiO_xF_y [nm]	Débit CF_4 [cm ³ /min]	Débit Ar [cm ³ /min]	Débit O_2 [cm ³ /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]	Epaisseur couche barrière [nm]	Débit Ar [cm ³ /min]	Courant d'anode [A]	Tension d'anode [V]
7	92	2,0	6		2,2	100	10	6	1	100

Les autres couches de l'empilement sont déposées en phase vapeur, dans des conditions classiques pour l'homme de l'art.

25 Sur l'empilement antireflets de l'exemple 7 on a pratiqué un test « nx10 coups ». le nombre de cycles que peut supporter l'empilement est de 12, au minimum.

La figure 4 est un graphe du coefficient de réflexion de la surface du substrat en fonction de la longueur d'onde, après dépôt du revêtement de

l'exemple 7 et d'un revêtement antireflets CRIZAL® du commerce formé sur un substrat identique.

La figure 5 est un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde du revêtement de l'exemple 7, après dépôt, 20 jours après le dépôt et 3 mois après le dépôt.

Sur ces figures, la courbe en trait continu représente le coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un revêtement analogue à celui de l'exemple 7, mais obtenu par modélisation selon des techniques classiques connues de l'homme de l'art.

On voit que le revêtement antireflets selon l'invention présente une excellente stabilité dans le temps, comparable à celle des revêtements classiques.

Descriptifs des méthodes de mesure et tests :

Test nx10 coups

Le test nx10 coups est décrit dans la demande de brevet WO/9949097.

Succinctement, un tissu est appliqué à la surface du verre traité antireflets et on vient appuyer une gomme sur le tissu. La gomme et le substrat sont ensuite déplacés l'un par rapport à l'autre dans un mouvement de va-et-vient. un cycle représente 10 mouvements de va-et-vient.

Le résultat représente le nombre de cycle que peut supporter un verre traité antireflets avant qu'apparaisse un défaut.

Méthode de mesure de l'indice de réfraction :

D'une manière générale, l'indice de réfraction est mesuré par ellipsométrie sur des disques plans de silicium.

Pour la couche de l'exemple comparatif A, on a utilisé un ellipsomètre SENTECH SE 400, qui est calibré par la société SENTECH.

Les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde de 632,8 nm à un angle d'incidence de 70°. L'indice de réfraction et l'épaisseur sont calculés à partir de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ par une méthode de Newton en deux dimensions, en utilisant le modèle suivant :

l'exemple 7 et d'un revêtement antireflets CRIZAL® du commerce formé sur un substrat identique.

La figure 5 est un graphe du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde du revêtement de l'exemple 7, après dépôt, 20 jours après le
5 dépôt et 3 mois après le dépôt.

Sur ces figures, la courbe en trait continu représente le coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un revêtement analogue à celui de l'exemple 7, mais obtenu par modélisation selon des techniques classiques connues de l'homme de l'art.

10 On voit que le revêtement antireflets selon l'invention présente une excellente stabilité dans le temps, comparable à celle des revêtements classiques.

Descriptifs des méthodes de mesure et tests :

Test nx10 coups

15 Le test nx10 coups est décrit dans la demande de brevet WO/9949097.

Succinctement, un tissu est appliqué à la surface du verre traité antireflets et on vient appuyer une gomme sur le tissu. La gomme et le substrat sont ensuite déplacés l'un par rapport à l'autre dans un mouvement de va-et-vient. un cycle
représente 10 mouvements de va-et-vient.

20 Le résultat représente le nombre de cycle que peut supporter un verre traité antireflets avant qu'apparaisse un défaut.

Méthode de mesure de l'indice de réfraction :

D'une manière générale, l'indice de réfraction est mesuré par ellipsométrie sur des disques plans de silicium.

25 Pour la couche de l'exemple comparatif A, on a utilisé un ellipsomètre SENTECH SE 400, qui est calibré par la société SENTECH.

Les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde de 632,8 nm à un angle d'incidence de 70°. L'indice de réfraction et l'épaisseur sont calculés à partir de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ par une méthode de Newton en deux dimensions, en
30 utilisant le modèle suivant :

SiOF (n,t)
SiO ₂ natif (2 nm, n=1,457)
Si (n=3,881, k=0,020)

Pour les couches de SiO_xF_y + couche protectrice (barrière), on utilise un ellipsomètre à angle variable SOPRA GESP 5 VASE. l'appareil est calibré selon la procédure conseillée par SOPRA. On mesure les spectres $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ entre 300 et 850 nm, pour 3 angles d'incidence, 65°, 70° et 75°. Avec la méthode de régression selon Levenberg-Marquardt on fait une adaptation globale sur 3 spectres en utilisant le modèle suivant :

SiO ₂ (t ₁ , a ₁)
SiOF (t ₂ , A ₂)
SiO ₂ natif
Si

La courbe de dispersion pour Si et pour SiO₂ (natif) provient des fichiers fournis par SOPRA. Pour SiOF et SiO₂ barrière, on suppose que la courbe de dispersion suit une loi de Cauchy ($n=A+B\lambda^2=C/\lambda^4$, λ en μm), avec $B=0.003$, et $C=0$.

Caractéristique des disques plans

Si {100}, 500 μm épaisseur, dopé p (B), résistivité $> 100 \Omega\text{cm}$, poli, deux faces ; (pour les mesures IR) on découpe 6 échantillons dans une pastille de 50 mm \varnothing ; --> qqs (~ 3) cm^2 par échantillon.

Les exemples qui suivent décrivent des empilements anti-reflets réalisables comportant une couche SiO_xF_y stabilisée par la couche protectrice (en couche barrière) selon l'invention ainsi que leurs performances optiques.

Les performances optiques (coefficients de réflexion) sont déterminés par le logiciel commercial FILM STAR DESIGN de FTG Software Associates – Princeton New Jersey et sont données ci-après.

Les performances optiques de ces empilements peuvent être également déterminées sans l'apport du logiciel ci-dessus, par simple calcul, en suivant les principes de base de l'optique des couches minces, connus de l'homme du métier et plus particulièrement exposés dans l'ouvrage « Thin film optical filters » Adam

SiOF (n,t)
SiO ₂ natif (2 nm, n=1,457)
Si (n=3,881, k=0,020)

Pour les couches de SiO_xF_y + couche protectrice (barrière), on utilise un ellipsomètre à angle variable SOPRA GESP 5 VASE. l'appareil est calibré selon la procédure conseillée par SOPRA. On mesure les spectres $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ entre 300 et 850 nm, pour 3 angles d'incidence, 65°, 70° et 75°. Avec la méthode de régression selon Levenberg-Marquardt on fait une adaptation globale sur 3 spectres en utilisant le modèle suivant :

SiO ₂ (t ₁ , a ₁)
SiOF (t ₂ , A ₂)
SiO ₂ natif
Si

La courbe de dispersion pour Si et pour SiO₂ (natif) provient des fichiers fournis par SOPRA. Pour SiOF et SiO₂ barrière, on suppose que la courbe de dispersion suit une loi de Cauchy ($n=A+B\lambda^2=C/\lambda^4$, λ en μm), avec $B=0.003$, et $C=0$.

Caractéristique des disques plans

Si {100}, 500 μm épaisseur, dopé p (B), résistivité > 100 Ωcm , poli, deux faces ; (pour les mesures IR) on découpe 6 échantillons dans une pastille de 50 mm \varnothing ; \rightarrow qqs (~ 3) cm^2 par échantillon.

Les exemples qui suivent décrivent des empilements anti-reflets réalisables comportant une couche SiO_xF_y stabilisée par la couche protectrice (en couche barrière) selon l'invention ainsi que leurs performances optiques.

Les performances optiques (coefficients de réflexion) sont déterminés par le logiciel commercial FILM STAR DESIGN de FTG Software Associates – Princetown New Jersey et sont données ci-après..

Les performances optiques de ces empilements peuvent être également déterminées sans l'apport du logiciel ci-dessus, par simple calcul, en suivant les principes de base de l'optique des couches minces, connus de l'homme du métier et plus particulièrement exposés dans l'ouvrage « Thin film optical filters » Adam

Higer Ltd – Bristol 1969 H.A. Mc Loed – Professor of Optical Sciences – University of Arizona – Tucson.

Dans les exemples et tableaux qui suivent, les épaisseurs des couches sont, sauf indication contraire, mentionnées en nanomètres (nm).

De même, sauf indication contraire, les indices de réfraction sont les indices à 550 nm, 25°C.

Les matériaux utilisés dans les exemples sont :

Désignation du matériau	Nature du matériau	Indice de réfraction
O	SiOxFy	1,423
N	SiOxFy	1,388
Q	SiO ₂	1,473
Z	ZrO ₂	1,997
A	Al ₂ O ₃	1,646

Exemples 8 à 10

Les exemples 8 à 10 illustrent trois empilements anti-reflets selon l'invention, déposés sur un verre ORMA®, à base de CR39®.

On utilise successivement comme couche protectrice une couche de silice, une couche d'alumine, une couche d'oxyde de zirconium, chacune de 10 nm d'épaisseur.

Les empilements sont décrits en partant de la couche inférieure, en contact avec le substrat jusqu'à la couche supérieure (BI – couche protectrice).

	Exemple 8		Exemple 9		Exemple 10	
Nature Couche	Matériau	Epaisseur	Matériau	Epaisseur	Matériau	Epaisseur
HI	Z	13	Z	13	Z	33
BI	Q	38	Q	38	Q	21
HI	Z	135	Z	135	Z	67
BI	N	82	N	76	N	68
Couche protectrice	Q	10	A	10	Z	10
Rm (%) empilement	0,21		0,26		0,53	

Higer Ltd – Bristol 1969 H.A. Mc Loed – Professor of Optical Sciences – University of Arizona – Tucson.

Dans les exemples et tableaux qui suivent, les épaisseurs des couches sont, sauf indication contraire, mentionnées en nanomètres (nm).

- 5 De même, sauf indication contraire, les indices de réfraction sont les indices à 550 nm, 25°C.

Les matériaux utilisés dans les exemples sont :

Désignation du matériau	Nature du matériau	Indice de réfraction
O	SiOxFy	1,423
N	SiOxFy	1,388
Q	SiO ₂	1,473
Z	ZrO ₂	1,997
A	Al ₂ O ₃	1,646

10 Exemples 8 à 10

Les exemples 8 à 10 illustrent trois empilements anti-reflets selon l'invention, déposés sur un verre ORMA[®], à base de CR39[®].

On utilise successivement comme couche protectrice une couche de silice, une couche d'alumine, une couche d'oxyde de zirconium, chacune de 10 nm d'épaisseur.

15

Les empilements sont décrits en partant de la couche inférieure, en contact avec le substrat jusqu'à la couche supérieure (BI – couche protectrice).

	Exemple 8		Exemple 9		Exemple 10	
Nature Couche	Matériau	Epaisseur	Matériau	Epaisseur	Matériau	Epaisseur
HI	Z	13	Z	13	Z	33
BI	Q	38	Q	38	Q	21
HI	Z	135	Z	135	Z	67
BI	N	82	N	76	N	68
Couche protectrice	Q	10	A	10	Z	10
Rm (%) empilement	0,21		0,26		0,53	

Le tableau ci-dessus illustre le fait qu'il est souhaitable d'utiliser une couche protectrice d'indice relativement faible, en particulier à base de SiO_2 pour obtenir les valeurs de R_m les plus faibles.

On voit cependant qu'il est possible d'obtenir de faibles valeurs de R_m (inférieures à 0,6%), même en utilisant une couche barrière d'indice élevé, dans la mesure où l'épaisseur de cette couche est faible (10 nm).

Le tableau ci-dessus illustre le fait qu'il est souhaitable d'utiliser une couche protectrice d'indice relativement faible, en particulier à base de SiO_2 pour obtenir les valeurs de R_m les plus faibles.

On voit cependant qu'il est possible d'obtenir de faibles valeurs de R_m
5 (inférieures à 0,6%), même en utilisant une couche barrière d'indice élevé, dans la mesure où l'épaisseur de cette couche est faible (10 nm).

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor SiO_xF_y , stabilisée, caractérisé en ce qu'il comprend la formation sur une couche d'oxyfluorure de silicium SiO_xF_y , d'une couche protectrice de silice SiO_2 et/ou d'un oxyde métallique par dépôt en phase vapeur sous assistance ionique consistant à bombarder la couche en formation avec un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare, d'oxygène ou d'un mélange de deux ou plus de ces gaz.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche protectrice a une épaisseur de 2 à 40 nm, de préférence de 5 à 30 nm et mieux de 5 à 20 nm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont choisis parmi l'argon, le xénon et l'oxygène, de préférence l'argon et le xénon.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de SiO_xF_y a une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 100 nm.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'indice de réfraction de la couche de SiO_xF_y est de 1,38 à 1,44, pour une longueur d'onde de 630 nm et à 25°C.

6. Couche mince, stabilisée, de silice dopée au fluor SiO_xF_y caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'une couche protectrice de silice obtenue par dépôt en phase vapeur sous assistance ionique consistant à bombarder la couche en formation à partir d'un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare, d'oxygène ou d'un mélange de deux ou plus de ces gaz.

7. Couche mince selon la revendication 6, caractérisée en ce que la couche protectrice a une épaisseur de 2 à 40 nm, de préférence de 5 à 30 nm et mieux de 5 à 20 nm.

8. Couche mince selon les revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont choisis parmi l'argon, le xénon et l'oxygène, de préférence l'argon et le xénon.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention d'une couche mince de silice dopée au fluor SiO_xF_y , stabilisée, caractérisé en ce qu'il comprend la formation sur une couche d'oxyfluorure de silicium SiO_xF_y , d'une couche protectrice de silice SiO_2 et/ou d'un oxyde métallique par dépôt en phase vapeur sous assistance ionique consistant à bombarder la couche en formation avec un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare, d'oxygène ou d'un mélange de deux ou plus de ces gaz.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche protectrice a une épaisseur de 2 à 40 nm, de préférence de 5 à 30 nm et mieux de 5 à 20 nm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont choisis parmi l'argon, le xénon et l'oxygène, de préférence l'argon et le xénon.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de SiO_xF_y a une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 100 nm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'indice de réfraction de la couche de SiO_xF_y est de 1,38 à 1,44, pour une longueur d'onde de 630 nm et à 25°C.
6. Couche mince, stabilisée, de silice dopée au fluor SiO_xF_y caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'une couche protectrice de silice obtenue par dépôt en phase vapeur sous assistance ionique consistant à bombarder la couche en formation à partir d'un faisceau d'ions positifs formés à partir d'un gaz rare, d'oxygène ou d'un mélange de deux ou plus de ces gaz.
7. Couche mince selon la revendication 6, caractérisée en ce que la couche protectrice a une épaisseur de 2 à 40 nm, de préférence de 5 à 30 nm et mieux de 5 à 20 nm.
8. Couche mince selon les revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que les gaz utilisés pour l'assistance ionique sont choisis parmi l'argon, le xénon et l'oxygène, de préférence l'argon et le xénon.

9. Couche mince selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que la couche de SiO_xF_y a une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 100 nm.

10. Couche mince selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce que l'indice de réfraction de la couche de SiO_xF_y est de 1,38 à 1,44, pour une longueur d'onde de 630 nm et à 25°C.

11. Revêtement antireflets multicouches formé sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche mince stabilisée selon l'une quelconque des revendications 6 à 10.

12. Revêtement antireflets selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend un empilement de couches haut indice (HI) et bas indice (BI), au moins une des couches bas indice étant constituée par une couche mince selon l'une quelconque des revendications 6 à 10.

13. Revêtement antireflets selon la revendication 12, caractérisé en ce que la couche bas indice constituée par une couche mince selon l'une quelconque des revendications 6 à 10 est la couche supérieure de l'empilement.

14. Revêtement antireflets selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le substrat est un verre organique, éventuellement pourvu d'un revêtement antiabrasion et/ou d'un revêtement antichocs.

15. Lentille ophtalmique en verre organique, caractérisée en ce qu'elle comprend un revêtement antireflets selon l'une quelconque des revendications 11 à 14.

9. Couche mince selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que la couche de SiO_xF_y a une épaisseur de 5 à 300 nm, de préférence de 30 à 100 nm.

5 10. Couche mince selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce que l'indice de réfraction de la couche de SiO_xF_y est de 1,38 à 1,44, pour une longueur d'onde de 630 nm et à 25°C.

11. Revêtement antireflets multicouches formé sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche mince stabilisée selon l'une quelconque des revendications 6 à 10.

10 12. Revêtement antireflets selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend un empilement de couches haut indice (HI) et bas indice (BI), au moins une des couches bas indice étant constituée par une couche mince selon l'une quelconque des revendications 6 à 10.

15 13. Revêtement antireflets selon la revendication 12, caractérisé en ce que la couche bas indice constituée par une couche mince selon l'une quelconque des revendications 6 à 10 est la couche supérieure de l'empilement.

14. Revêtement antireflets selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le substrat est un verre organique, éventuellement pourvu d'un revêtement antiabrasion et/ou d'un revêtement antichocs.

20 15. Lentille ophtalmique en verre organique, caractérisée en ce qu'elle comprend un revêtement antireflets selon l'une quelconque des revendications 11 à 14.

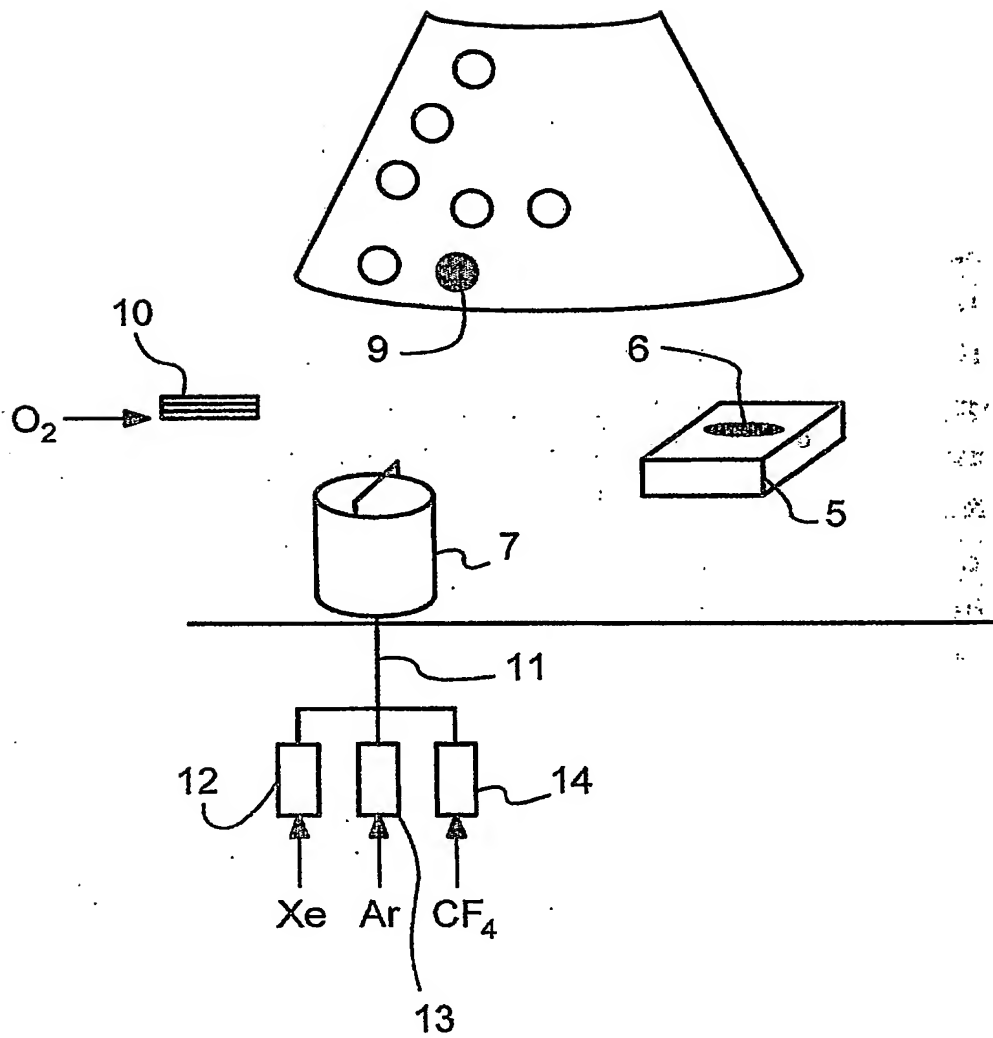


FIGURE 1

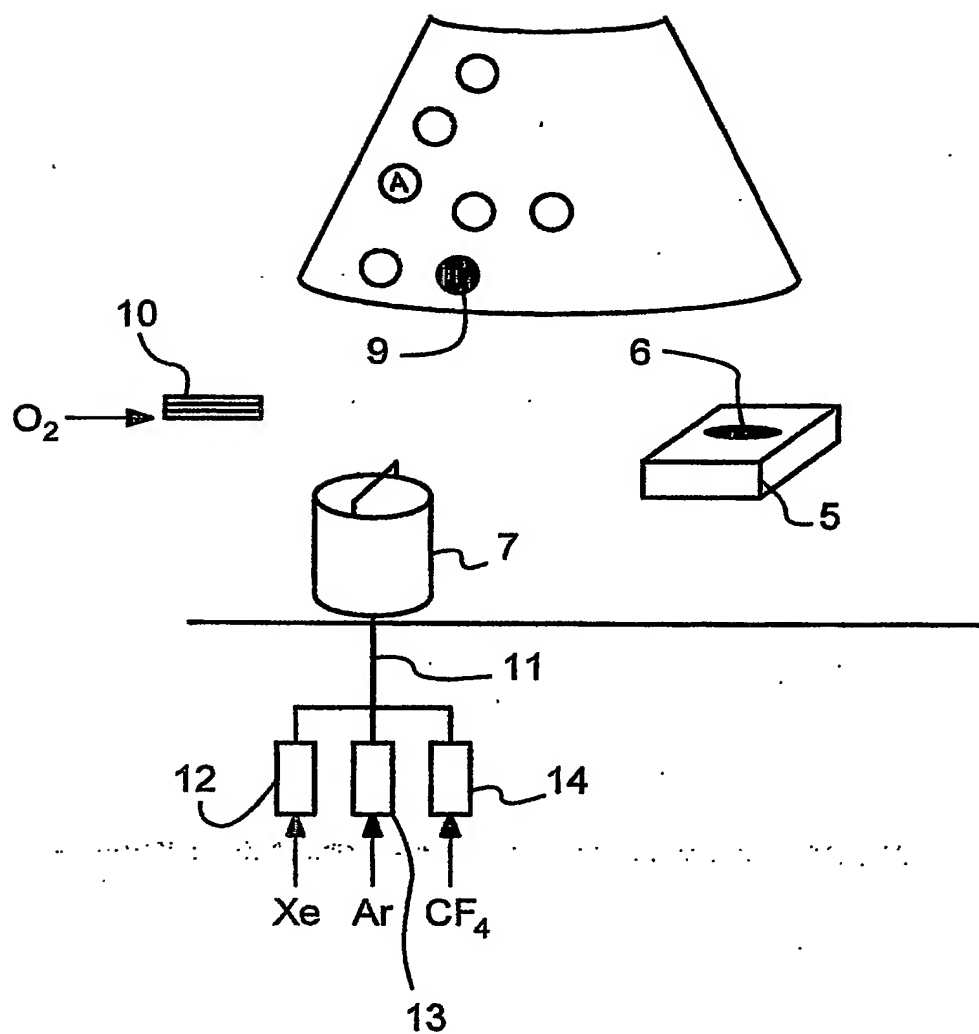


FIGURE 1

2/4

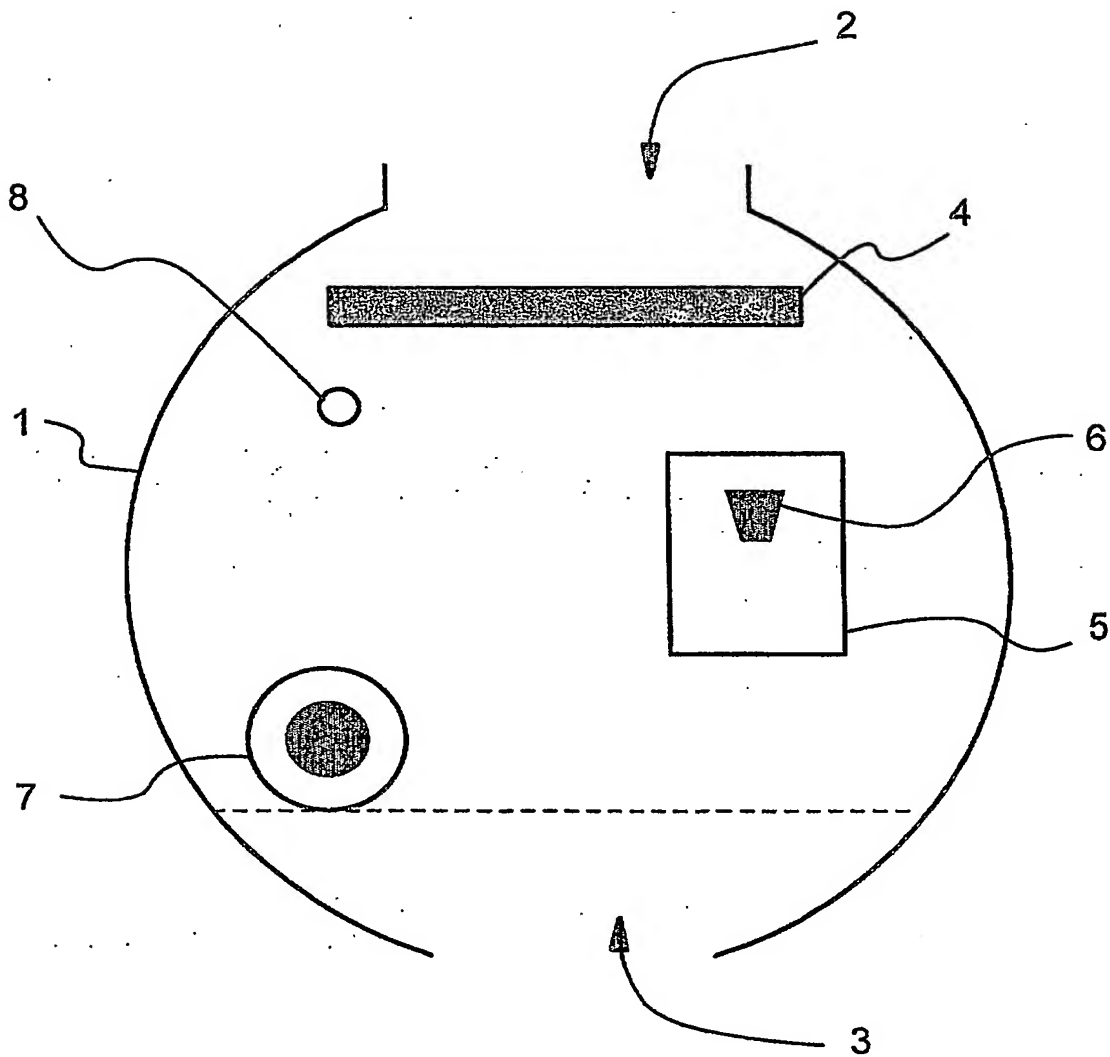


FIGURE 2

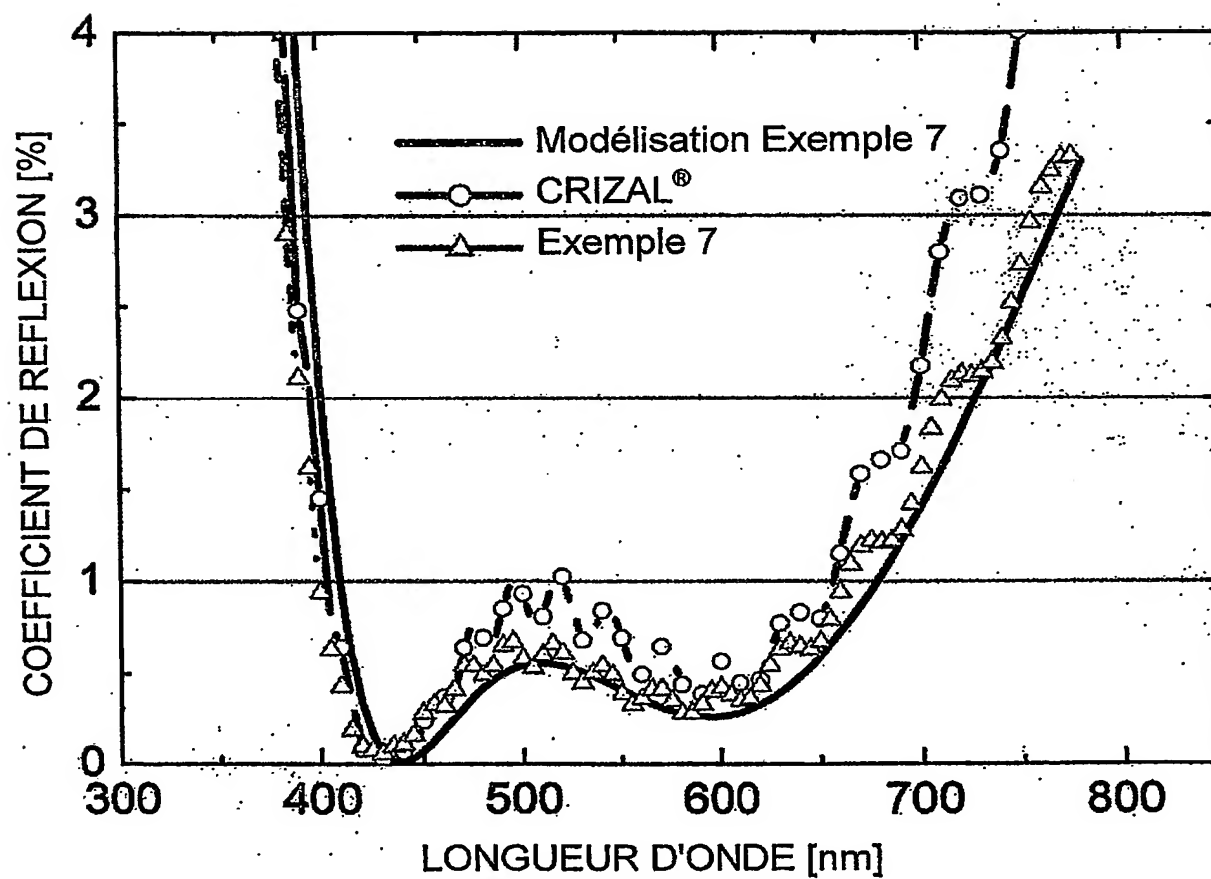


FIGURE 3

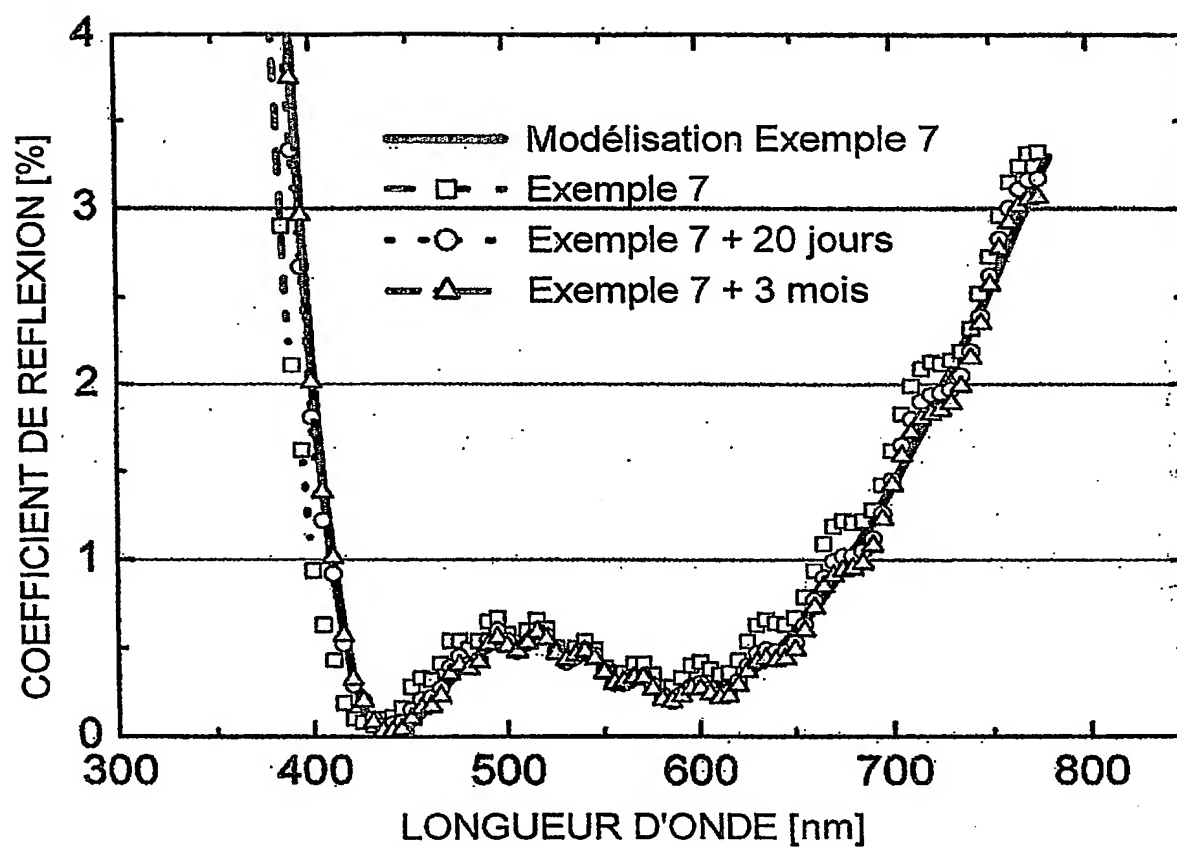



FIGURE 4

BREVET D'INVENTION

Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	FR63199M
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0210110
TITRE DE L'INVENTION	
PROCÉDE D'OBTENTION D'UNE COUCHE MINCE, STABILISÉE, DE SILICE DOPEE AU FLUOR, COUCHE MINCE OBTENUE ET LEUR APPLICATION EN OPTIQUE OPHTALMIQUE	
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	Alain CATHERINE
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	SCHERER
Prénoms	Karin
Rue	37 bis Avenue Miss Cavell
Code postal et ville	94100 SAINT MAUR DES FOSSES
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	LACAN
Prénoms	Pascale
Rue	18, rue Amelot
Code postal et ville	75011 PARIS
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	ROISIN
Prénoms	Philippe
Rue	14, rue Toulouse Lautrec
Code postal et ville	91460 MARCOUSSIS
Société d'appartenance	
Inventeur 4	
Nom	BOSMANS
Prénoms	Richard
Rue	2, Square Jean-Baptiste Lully
Code postal et ville	94490 ORMESSON
Société d'appartenance	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE	
PARIS, LE 12 MARS 2003	

si n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire, garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.


CATHERINE Alain
C.P.I. bm (92-1045 i)
Cabinet HARLE ET PHELIP